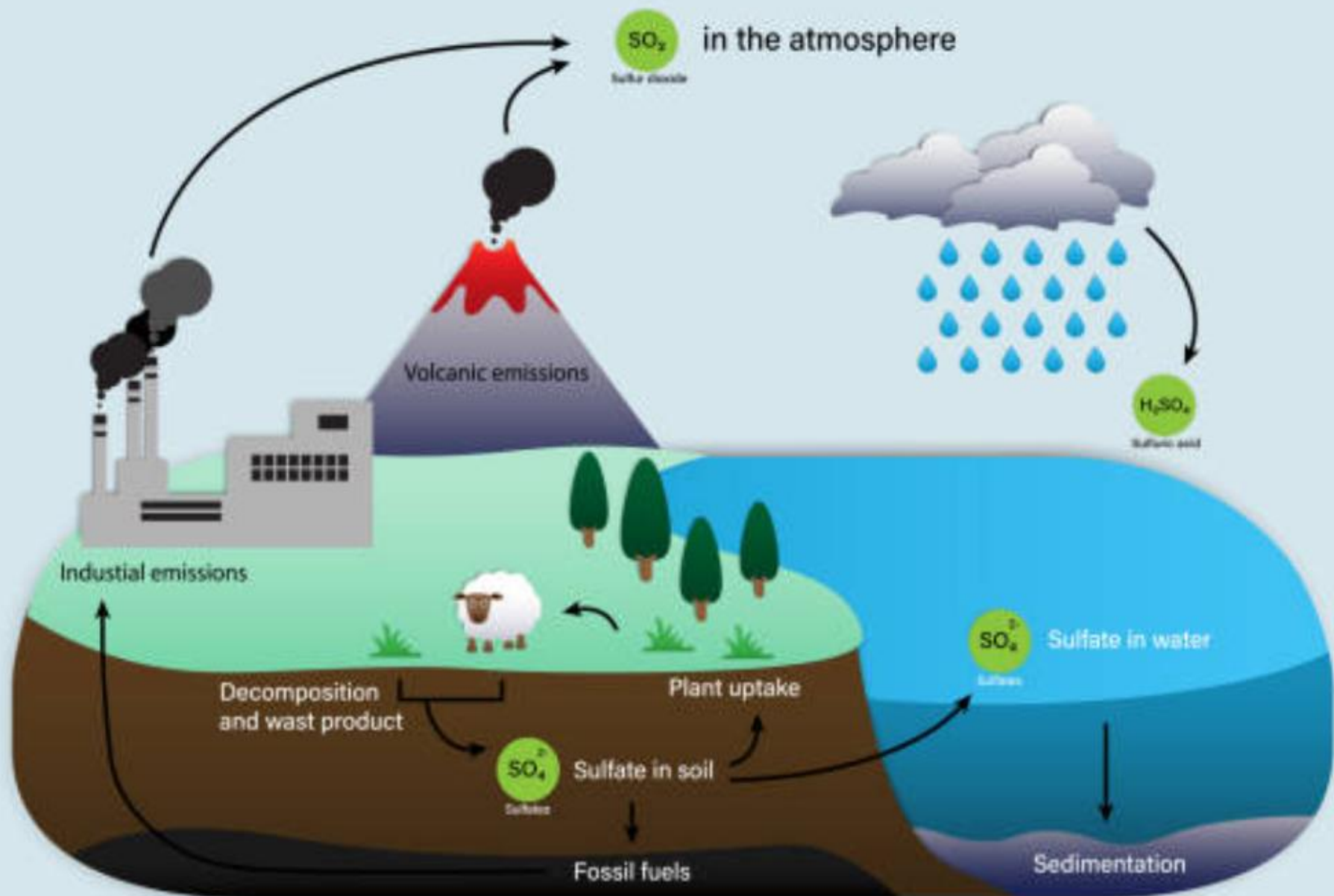


Szénhidrogénipari technológia

Kénmentesítés – Dízel minőségjavítás



Sulfur Cycle



A kőolaj szennyezői

- **Heteroatom** tartalom

- **Kénvegyületek**

- Elemi kén
- Kénhidrogén
- Merkaptánok
- Szulfidok-diszulfidok
- Tiofén és származékai

- **Nitrogén** tartalmú vegyületek

- Aminok
- Nitrilek
- Pirrolok

- **Oxigén** tartalmú vegyületek

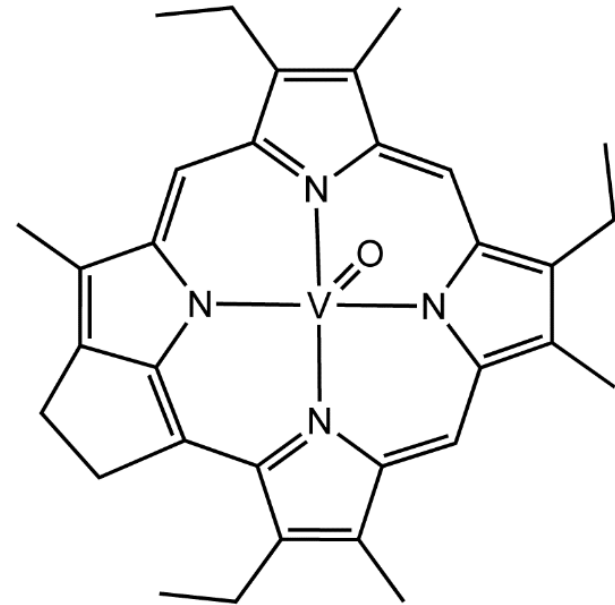
- Szerves savak
- Fenolszármazékok

- **Szervetlen ionok**

- Az olajban lévő vízben oldva
- Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , stb.

- **Szerves fémkomplexek**

- Főleg nikkel (Ni) és vanádium (V)

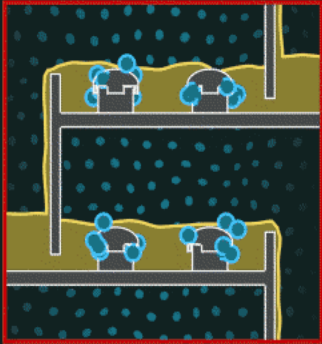


DISTILLATION

Crude oil contains a variety of **hydrocarbons** that have different boiling points. To separate these compounds, the oil is first sent to a boiler where it is heated into a super-hot mixture of liquid and vapour called the feed.

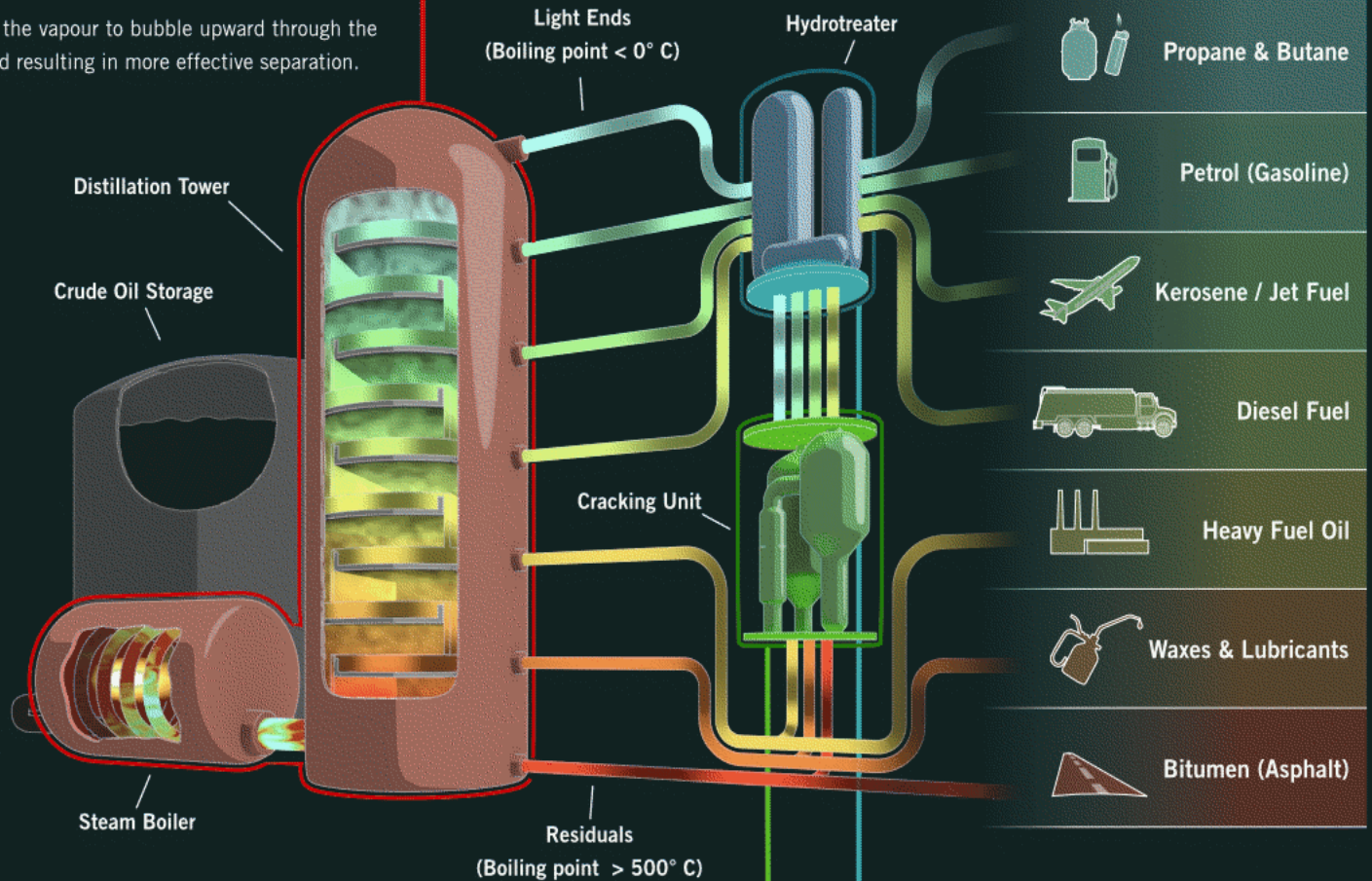
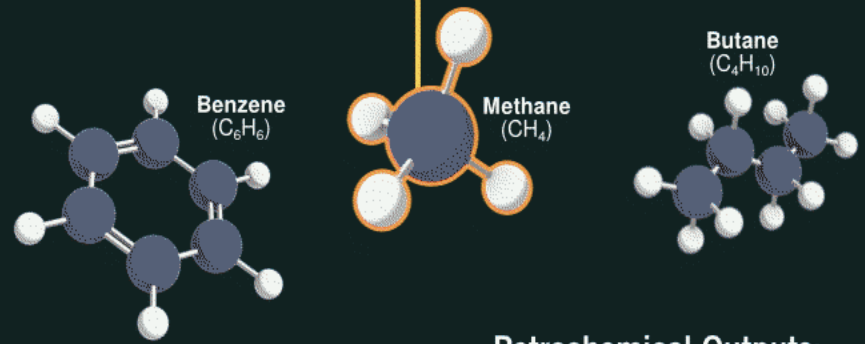
The mixture is then fed into a **distillation tower**. In here, the compounds with a lower boiling point rise up as vapours, while the compounds with a higher boiling point fall downwards as liquids.

The tower contains trays that allow the vapour to bubble upward through the liquid, helping to exchange heat and resulting in more effective separation.

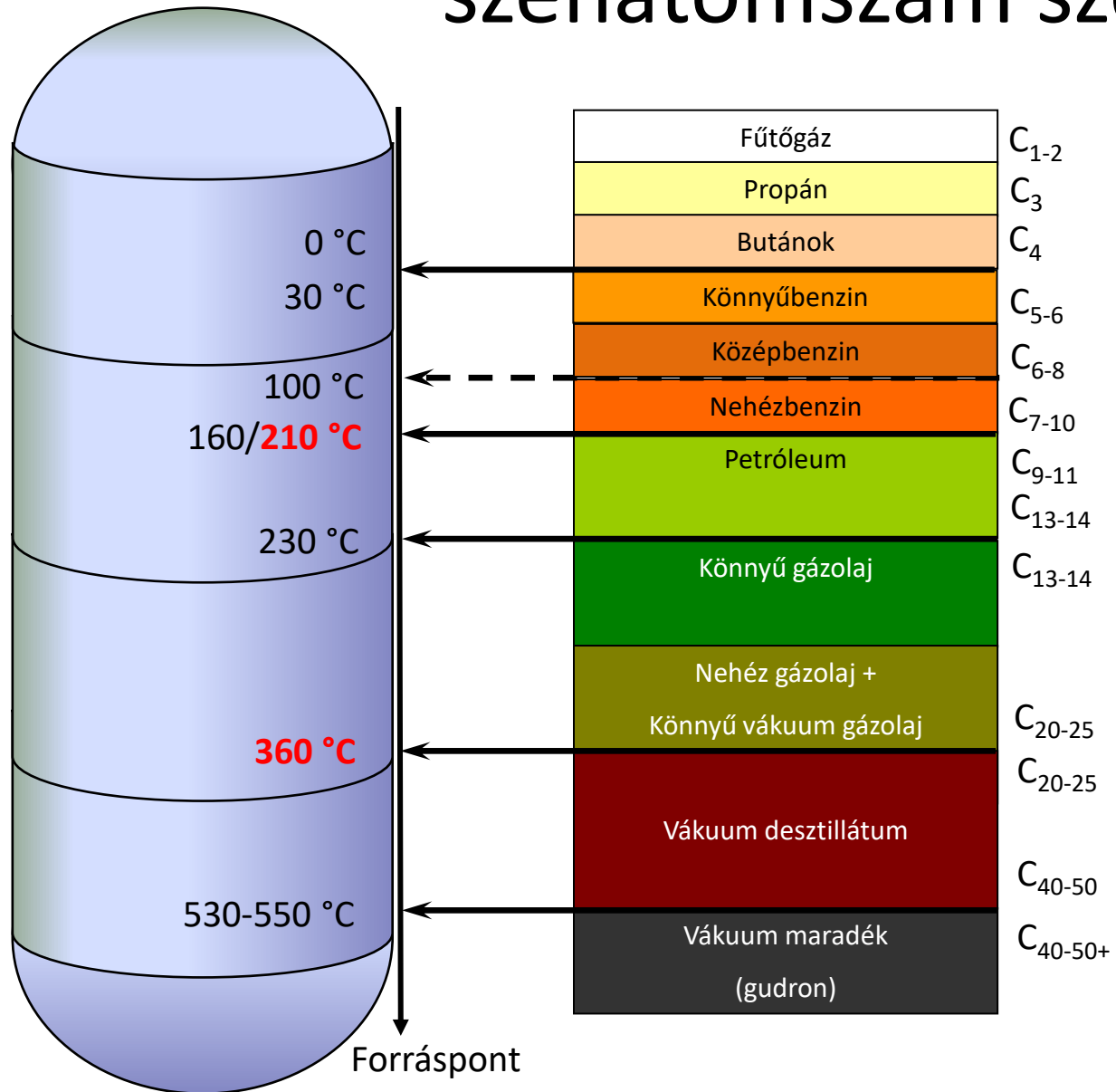


The distilled products are then piped off from the different levels of the tower. These separated products are called **fractions** or **distillates**.

This process may take place along multiple distillation towers.

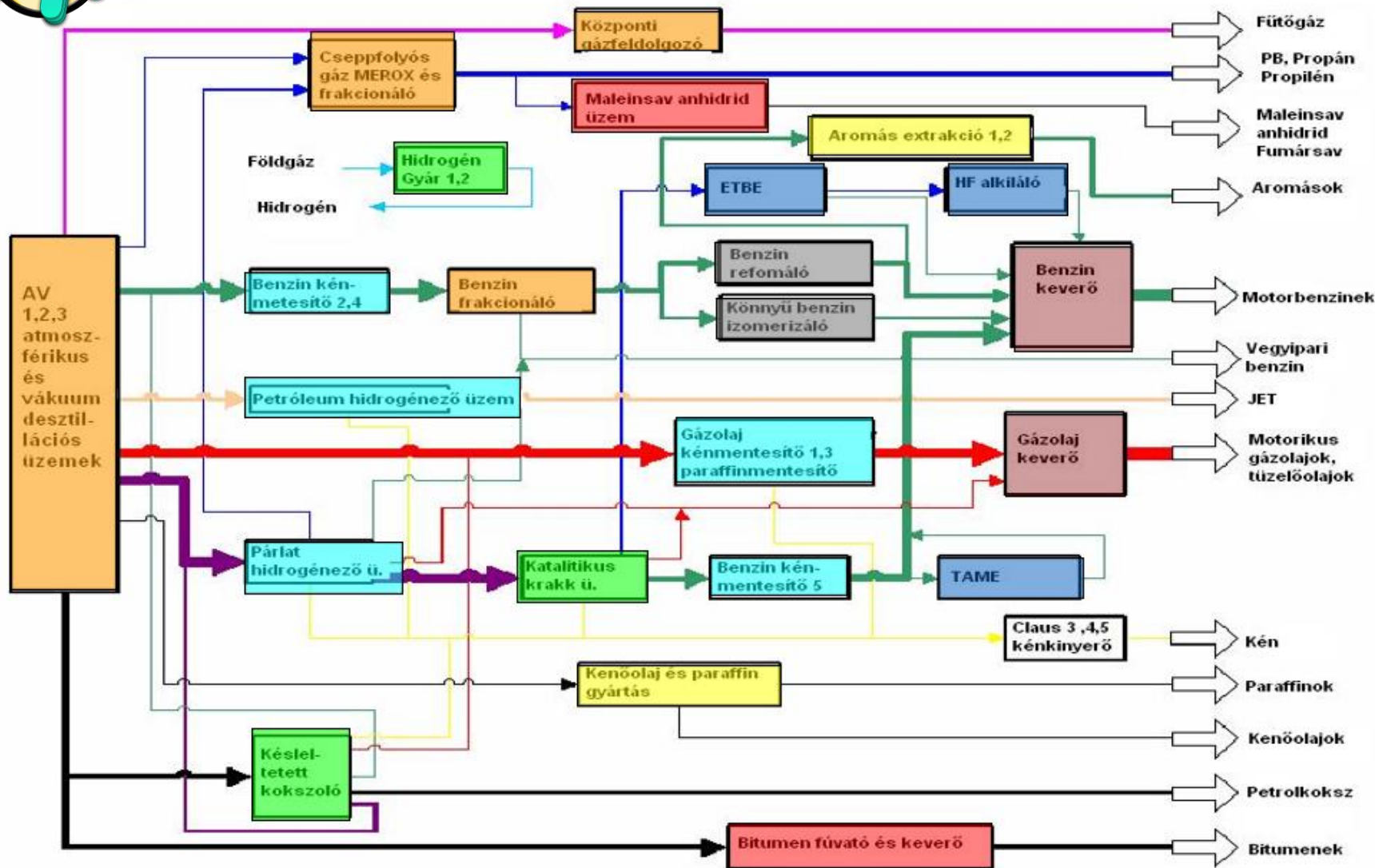


Kőolajfrakciók eloszlása forrásponthoz és szénatomszám szerint





Kőolajfinomító (DUFI*)



- | | | | |
|--------------|----------------------|-------------------|---------|
| Desztilláció | Konverzió | Oxidáció | Addíció |
| Kéntelenítés | Oldószeres finomítás | Oktánszám növelés | Keverés |

*DUFI: Dunai Finomító

1. Kénmentesítés



A kénmentesítés **oka, célja**

- **Termék minőségi előírások** kielégítése
 - benzin, dízel: 10 ppm S tartalom
- **Katalizátormérgezés megakadályozása** a további feldolgozási lépésekben
 - pl. katalitikus reformálás (CCR): platina katalizátor
- **Korrózió-megelőzés**
 - szénacél berendezések, hőcserélők védelme
- Gépjármű **utóátalakító katalizátorok** védelme
 - szintén platina tartalmú katalizátor
- Általános **környezetvédelem, egészségvédelem**
 - savas eső, műemlékvédelem, stb.

Fűtőgázok **kénmentesítése**

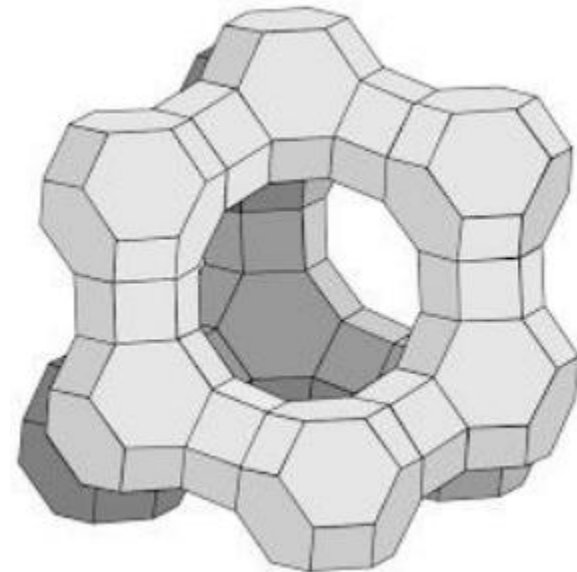
- **Definíció:** fűtőgáznak nevezzük a kőolaj feldolgozása során keletkező azon gázhalmazállapotú köztitermék áramokat, melyek alapvetően szinte csak metánt és etánt tartalmaznak
- Piaci **értékesítésük nem gazdaságos** (kevés, drága szétválasztani), ezért saját belső felhasználásra (tüzelésre) kerülnek a kemencékben
- A kénmentesítés **elve:** gáz/folyadék extrakció (aminos mosás)
 - Abszorpció – deszorpció
 - **Abszorbensek:** etanol-aminok
 - Részleteket ld. a „kénkinyerés” témakörnél

LPG (PB, propán-bután) **kénmentesítése**

- **LPG:** Liquefied Petroleum Gases
- Az LPG kéntartalmú **vegyületeinek** példái
 - Karbonil-szulfid (COS; fp.: -50°C)
 - Metil-merkaptán (CH₃SH; fp.: +6°C)
- **Technológiák**
 - Eltávolítás molekulaszitával
 - **straight-run PB** esetén (straight-run: az elsődleges desztillációból származó)
 - Eltávolítás lúgoldattal
 - Krakkolt, **olefines PB-k** esetén

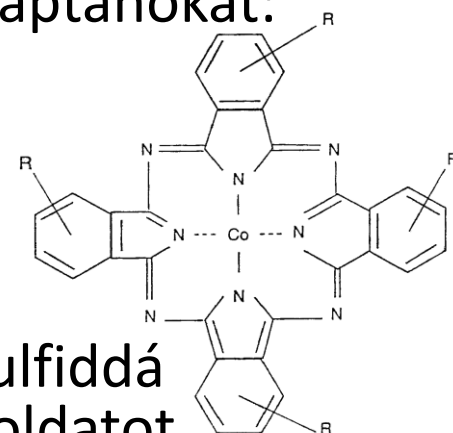
LPG kénmentesítése **molekulaszitával**

- A kénmentesítés **elve:** adszorpció (folyadék/szilárd extrakció)
- **Előnye:** egyszerű üzemeltetés, olcsó adszorbens
- **Hátránya:** olefines frakciókra nem használható
- Adszorbensként molekulaszitákat alkalmazunk
 - pl. **13X**, 5A zeolitok
 - Molekulaszita: szigorúan szabályos pórusméretű ásvány

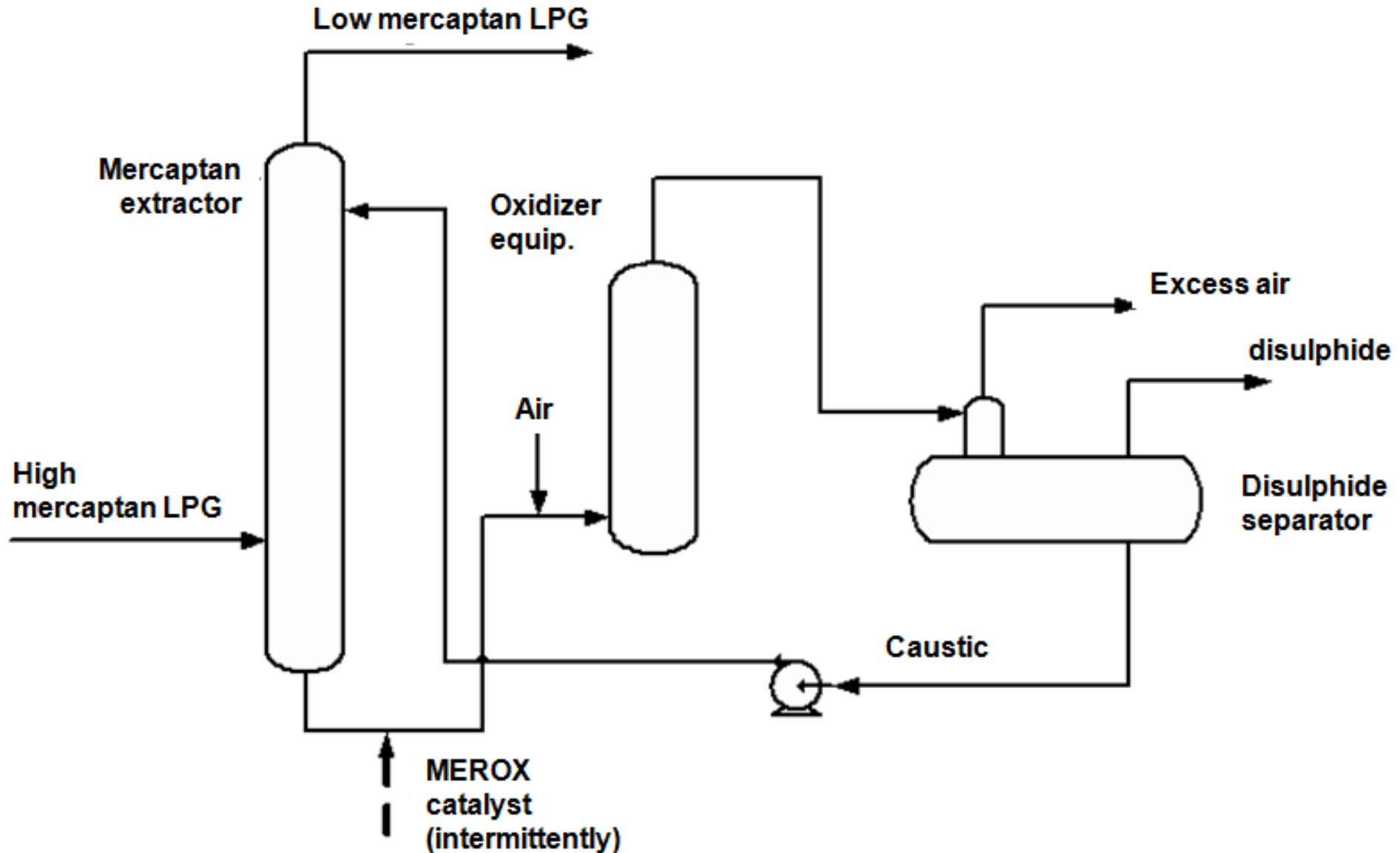


LPG kénmentesítése **lúgoldattal**

- A folyamat kétlépéses, homogén katalitikus reakció, hagyományosan „**MEROX eljárás**” néven ismert
- **Előnye:** olefines frakciókra is alkalmas (FCC, DCU PB-k)
- **Hátránya:** lúgos, katalizátoros szennyvíz keletkezik
- 1. lépés: **kénmentesítés**
 - **elve:** abszorpció (folyadék/folyadék extrakció)
 - Lúgoldattal megkötjük a savas karakterű merkaptánokat:
 - $(H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O)$
 - $RSH + NaOH \rightarrow RNa + H_2O$
- 2. lépés: **lúgregenerálás**
 - **elve:** homogén katalitikus oxidáció
 - **Kobalt-ftalocianin** komplex katalizátorral diszulfiddá oxidáljuk merkaptánokat, ill. regeneráljuk a lúgoldatot
 - $(2Na_2S + 4H_2O + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O)$
 - $2RNa + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O \rightarrow RSSR + 2NaOH + H_2O$



A MEROX eljárás folyamatábrája



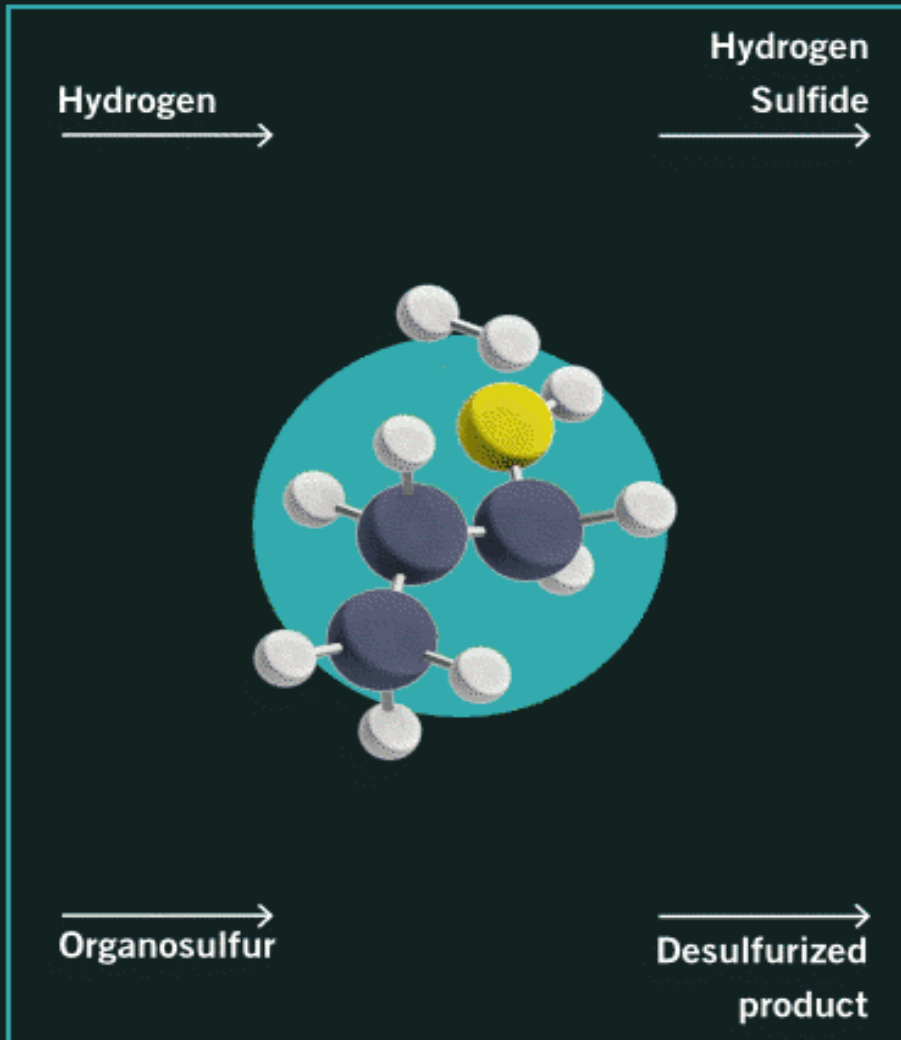
Straight-run folyadék frakciók hidrogénező kénmentesítése



Straight-run folyadék frakciók hidrogénező kénmentesítése

- **Elve:** heterogén katalitikus hidrogénezés
- **Hasonló** technológiával kénmentesítjük a benzineket, a petróleumot, a gázolajat, ill. a vákuum desztillátumot
- Straight-run és krakkolt anyagáramokra **is** alkalmas
- Eltérés az **üzemeltetési paraméterekben** lesz
- A folyamat **nagymennyiségű hidrogént** igényel (minél tisztább formában)
 - Hidrogéngyár (SMR-PSA)
 - Katalitikus reformáló (itt a hidrogén melléktermék)

HYDROTREATING

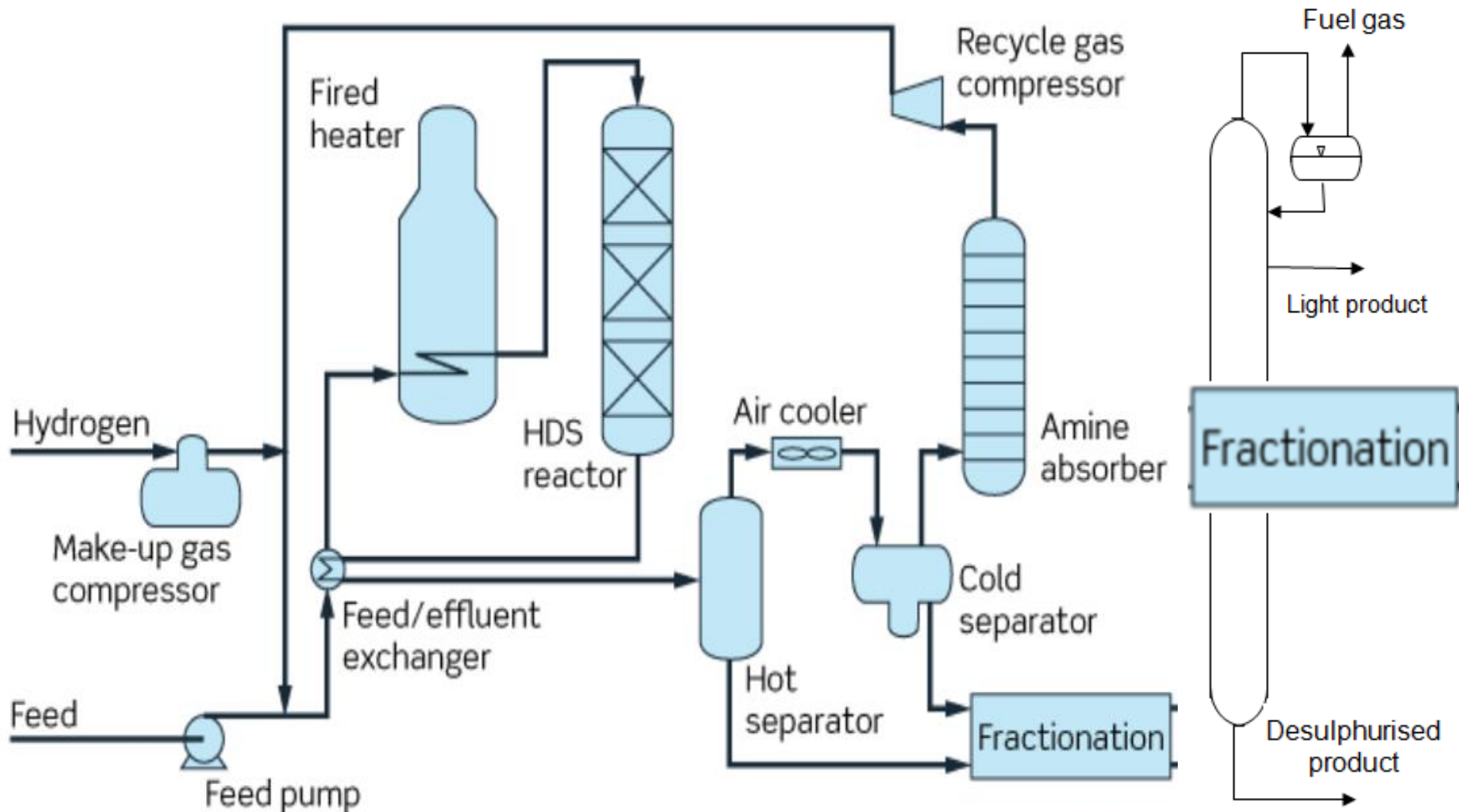


The distilled product may still contain undesirable elements, the most important of which is **sulfur**. Fuels containing sulfur, when burned, produce pungent sulfur dioxide.


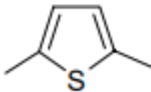
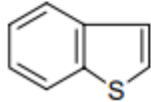
Hydrotreating removes sulfur by exposing the product to hydrogen gas as well as extreme heat and a catalyst. The hydrogen atoms bond with the sulfur, converting it into **hydrogen sulfide**. This hydrogen sulphide gas can then be removed via re-distillation.

In this example, the organosulfur compound **propanethiol** (C₃H₈S) is being converted into cleaner-burning **propane** (C₃H₈).

A hidrogénező kénmentesítés folyamatábrája

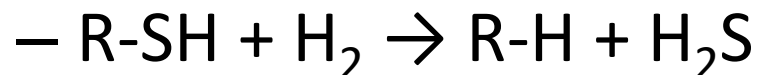


Benzinek kéntartalmú vegyületei

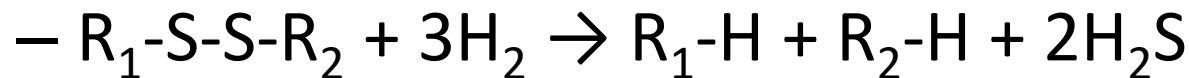
Vegyület	Képlet	Forráspont, °C
Merkaptánok		
etil-merkaptán	C_2H_5SH	35,0
n-nonil-merkaptán	$C_9H_{19}SH$	220
Szulfidok		
dimetil-szulfid	CH_3-S-CH_3	38
n-butyl-szulfid	$C_4H_9-S-C_4H_9$	188
Diszulfidok		
dimetil-diszulfid	$CH_3-S-S-CH_3$	109
etil-diszulfid	$C_2H_5-S-S-C_2H_5$	153
Tiofének		
tiofén		80
dimetil-tiofén		135
benzotiofén		221

Benzin kénmentesítés példareakciói

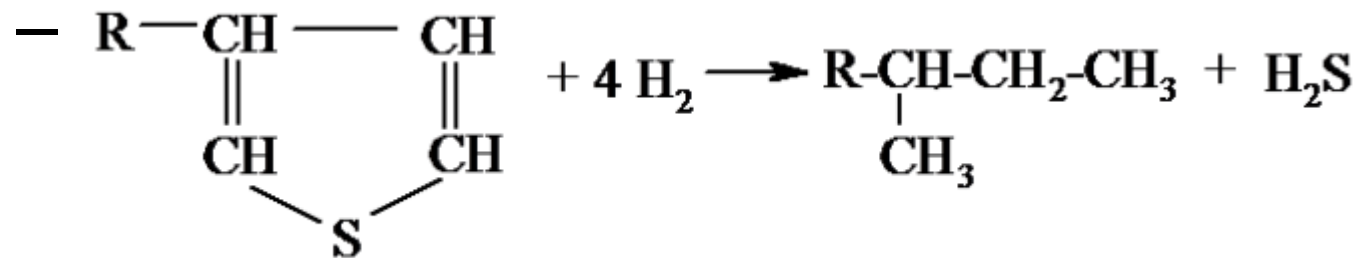
- **Merkaptánok:**



- **Diszulfidok:**



- **Tiofének:**



Krakkolt anyagáramok **kihívásai**

- **Potenciális anyagáramok**

- Krakk (FCC) benzin (RON megfelelő – nagy mennyiség)
- Kokszolói (DCU) benzin (RON nem megfelelő – közepes mennyiség)
- Pirolízis benzin (acetilének jelenléte – kis mennyiség)

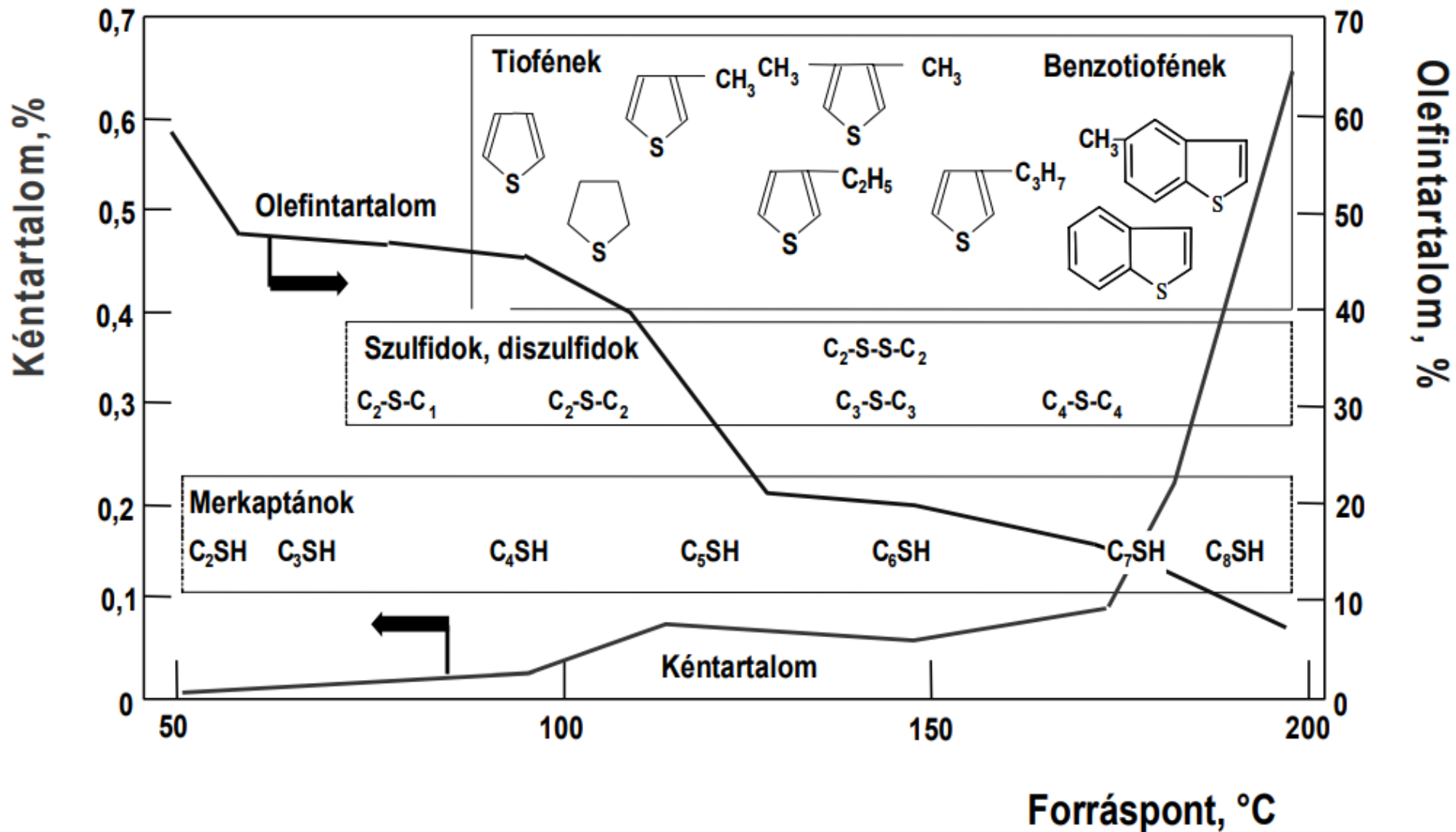
- **Fő kihívás:** olefinek hidrogénezésének (telítésének) minimalizálása

- Az olefinek magas oktánszámú komponensek
- RON veszteség minimalizálása
- Acetilének polimerizációs hajlama ugyanakkor kiemelkedő, a tárolás során gyantásodási, lerakódási problémákat okoznak (oxidációgátló adalék alkalmazása segít)

- **Megoldások**

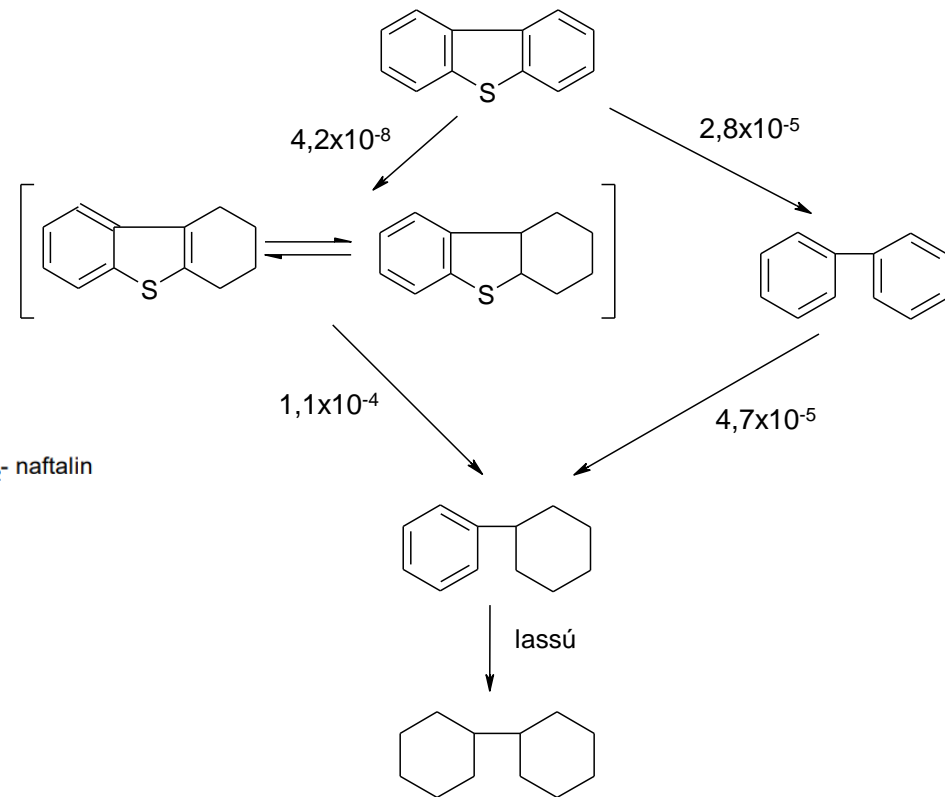
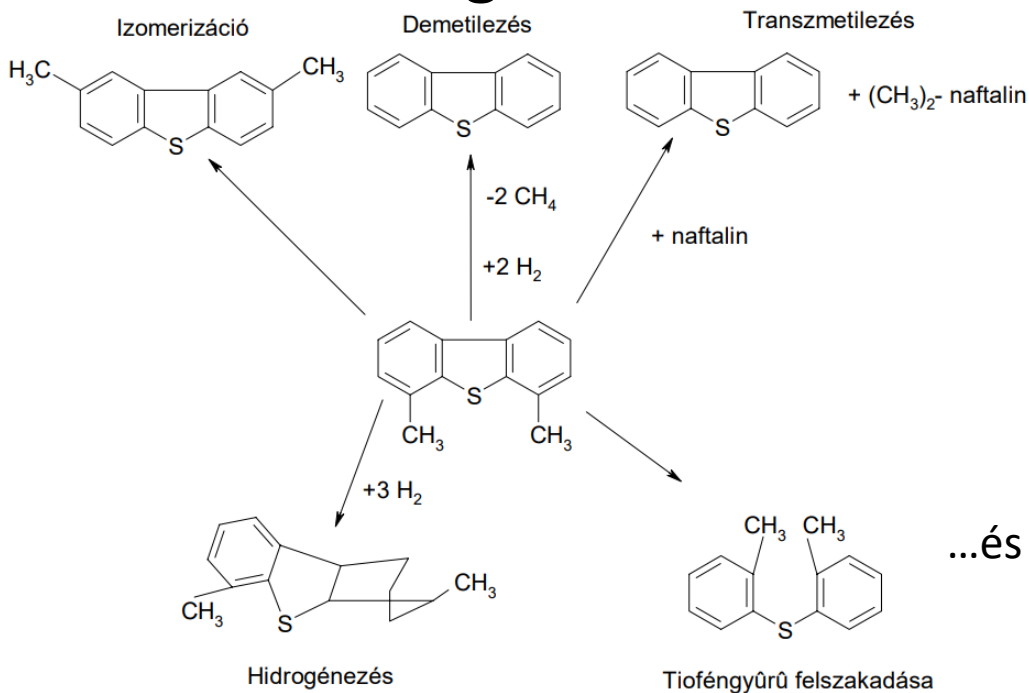
- Acetilén-szelektív hidrogénezés
- Frakcionálás és csak a nehezebb frakció hidrogénezése
- Enyhe reakciókörülmények

FCC benzinek jellemző összetétele



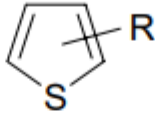
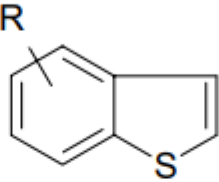
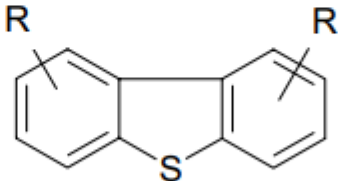
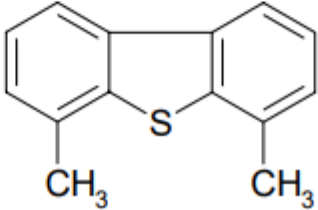
A **petróleum és a gázolaj** frakciók hidrogénező kénmentesítése

- Kéntartalmú egyszerűbb vegyületek általános reakcióit ld. a benzineknél
- A dibenzo-tiofén kénmentesítés reakcióhálója a sebességi állandókkal...



...és az alternatív reakcióutak sztérikusan gátolt dialkil-dibenzo-tiofének kénmentesítése során

A tiofén származékok **relatív reaktivitása**

Kénvegyület	Képlet	Relatív reaktivitás
Tiofének		1
Benzotiofének		0,6
Dibenzotiofének		0,04
4- és/vagy 6-metil-dibenzotiofén		0,004

A petróleum és a gázolaj frakciók hidrogénező **heteroatom mentesítése**

- **Nitrogén**eltávolító reakciók:

- Aminok, nitrilek, pirrol-származékok, piridin-származékok:

- pl. $C_{18}H_{37}NH_2 + H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + NH_3$
- Általában: ammónia és telített szénhidrogén keletkezik

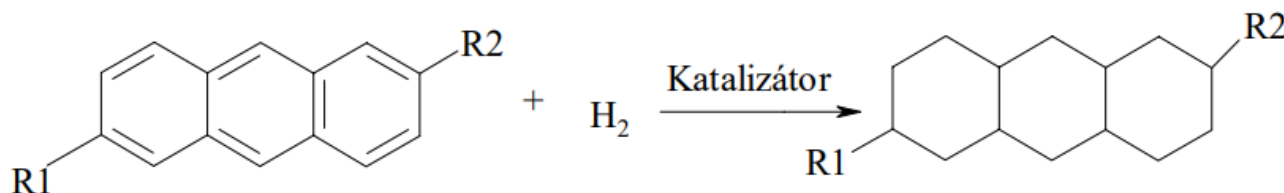
- **Oxigén**eltávolító reakciók:

- Fenol-származékok, ketonok, furán-származékok, karboxilsavak:

- Általában: víz és telített szénhidrogén keletkezik

- **Kísérő reakciók:**

- **Aromás gyűrű telítődése (főleg többgyűrűs aromások)**

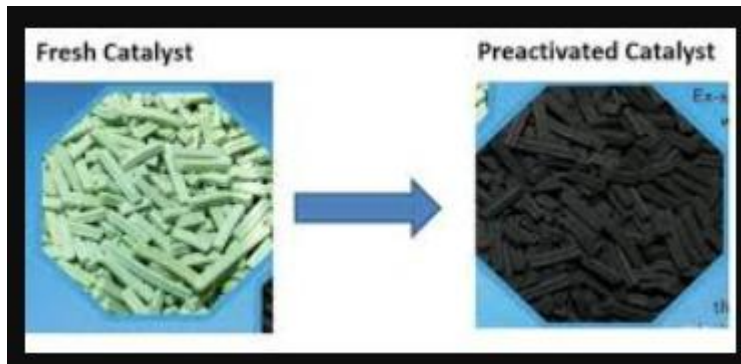


Straight-run folyadék frakciók hidrogénező kénmentesítésének jellemző adatai

Alapanyag	Benzin	Petróleum	LAGO	HAGO/ LVGO	HVGO/ distillate
Paraméterek:					
TBP vágási pont, °C	70-210	160-240	220-300	280-360	360-550
Kéntartalom, % (mg/kg)	(100-1000)	0,1-0,4	0,2-2	0,5-3	1-4
Üzemeltetési paraméterek:					
Hőmérséklet, °C	310-330	330-350	340-360	350-380	370-410
Nyomás, bar	20-30	20-35	35-60	70-80	70-90
LHSV, h ⁻¹	4,0-6,0	2,0-4,0	1,0-3,0	0,8-2,0	0,5-1,5
H ₂ /aag arány, vol/vol	100-150	150-200	200-250	250-300	300-400
Termék kéntartalom, mg/kg	<1	<1-50	≤10-50	≤10-500	≤50-500
Katalizátor ciklusidő, hónap	48				24
Relatív katalizátor költség, 1/t	1	1,2	1,2	2	3,6

A hidrogénező kénmentesítés katalizátorai

- A katalizátor **tipikusan**
 - Átmeneti aktív fémek: Ni, Co, Mo
 - Fénoxid hordozón: alumínium-oxid
 - Szulfid formában aktív
 - pl. **CoMo/Al₂O₃**, **NiMo/Al₂O₃**

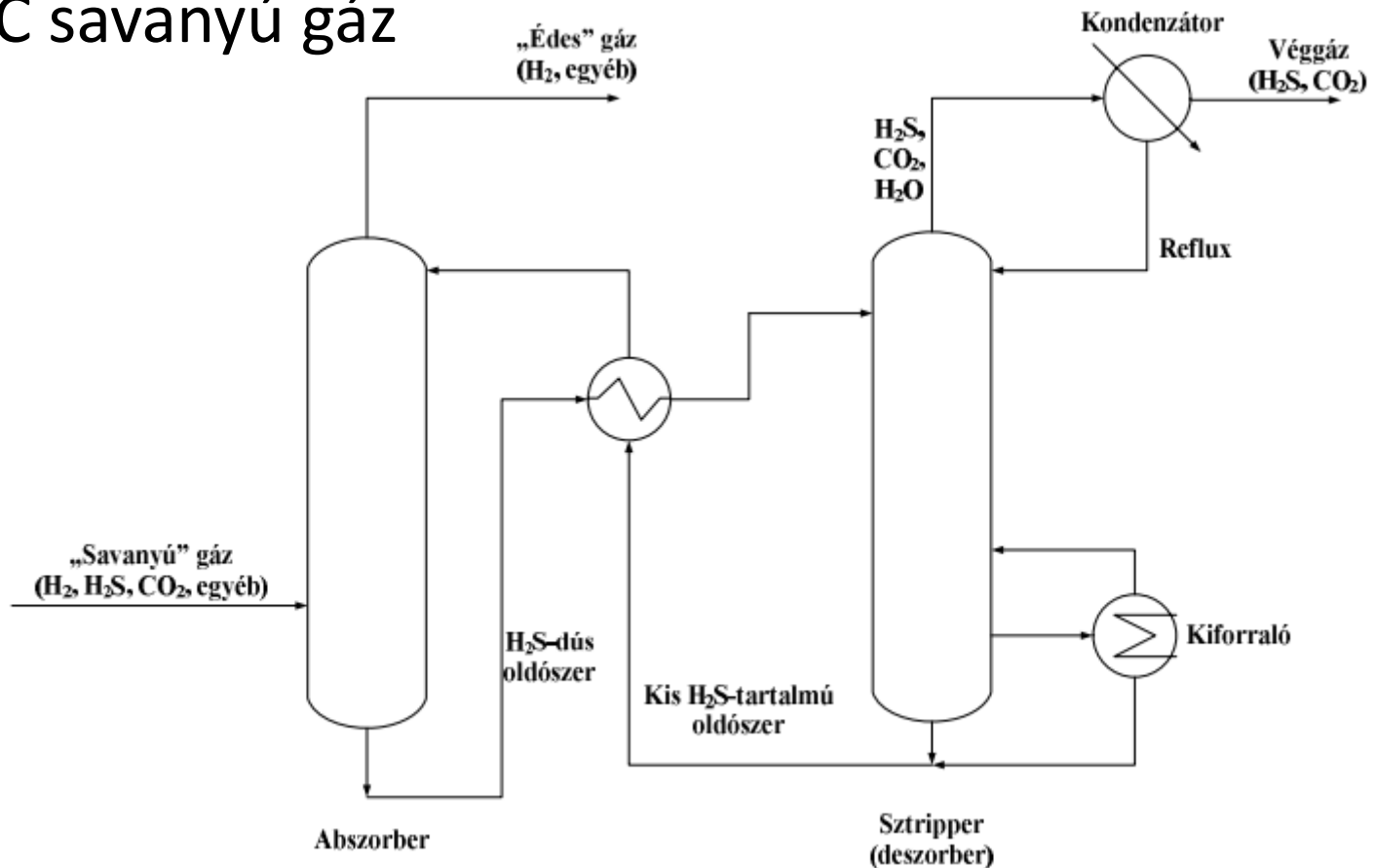


2. Kénkinyerés és -előállítás kénhidrogén-tartalmú gázokból



A kénhidrogén **kinyerése** gázelegyekből

- **Elve:** gáz/folyadék extrakció
- **Alapanyagok:** fűtőgáz, kénmentesítők H_2S dús gázai, FCC savanyú gáz



Gyakoribb **abszorbensek**

- A kemiszorpció egyenlete az MDEA példáján:



Oldószer	MEA	DEA	MDEA
<u>Molekulatömeg</u>	61	105	119
Koncentráció (tf%)	15	30	50
Minimális H ₂ S terhelés (n _{H2S} /n _{amin})	0,05	0,02	0,01
Maximális H ₂ S terhelés (n _{H2S} /n _{amin})	0,6	0,6	0,5
Kapacitás (H ₂ S/dm ³)	1,77	2,18	2,77

MEA: mono-etanol-amin

DEA: di-etanol-amin

MDEA: metil-di-etanol-amin

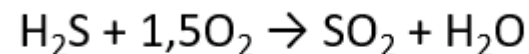
Kénelőállítás kénhidrogénből – a **Claus technológia**

- **Elve:**

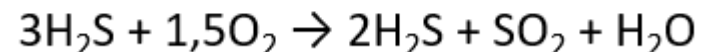
- 1. lépés: **parciális oxidáció** (sztöchiometrikus 1/3)
- 2. lépés: **katalitikus konverzió**
- Konverziós **hatékonysága**: 99,5% <

- **Reakciói:**

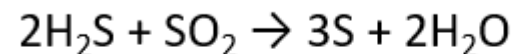
(1) Részleges égés az égetőkamrában



vagy (az elégetlen H₂S-t is
figyelembe véve)



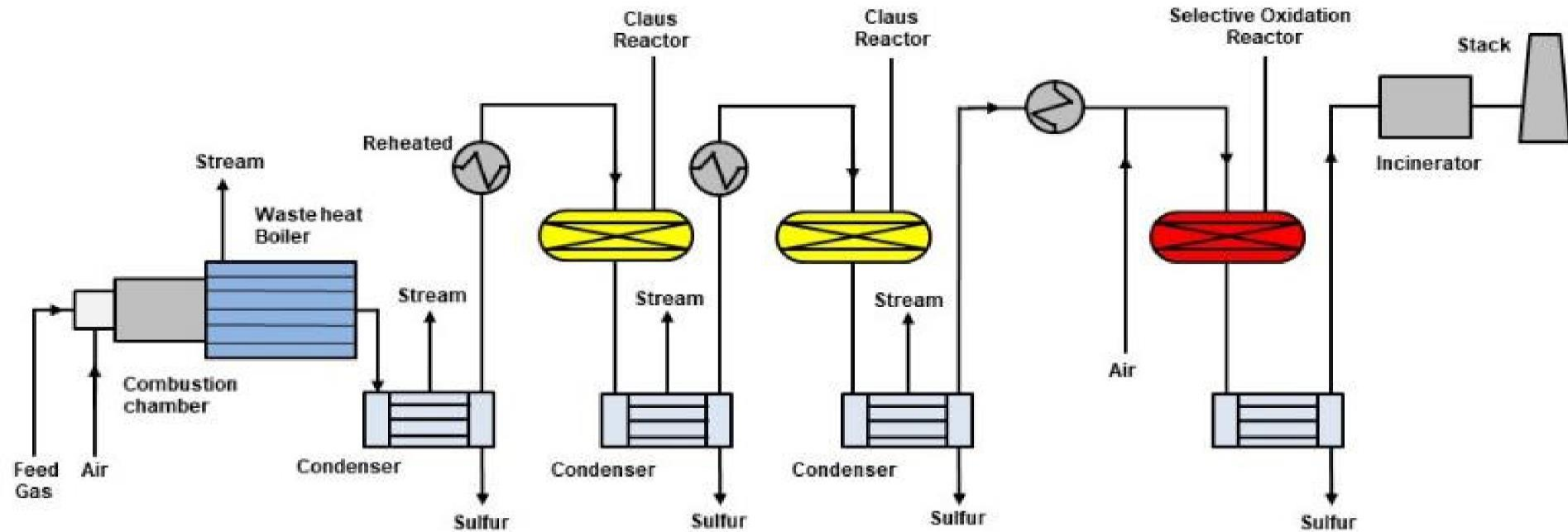
(2) Claus reakció az égetőkamrában
és a katalitikus konverterben



(1+2) Bruttó reakció



A Claus technológia **folymatábrája**

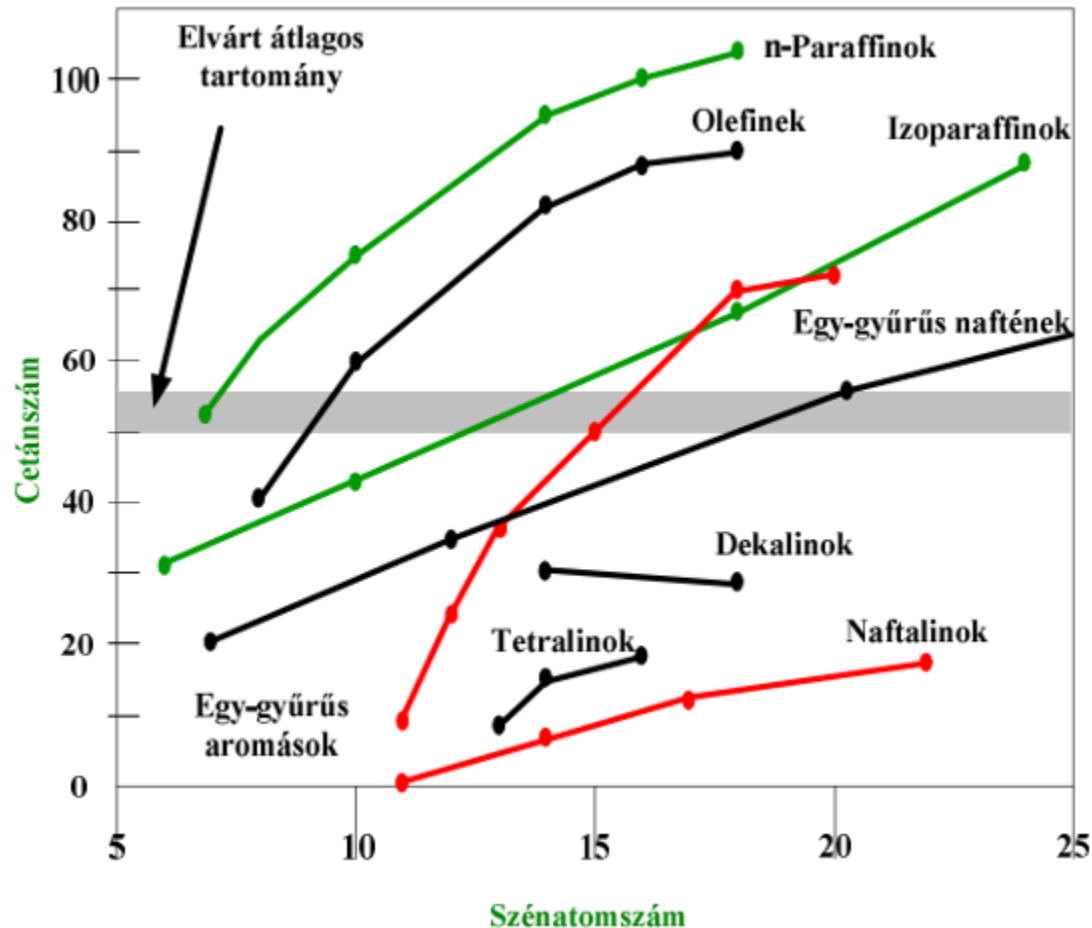


3. Gázolajfrakciók minőségjavítása



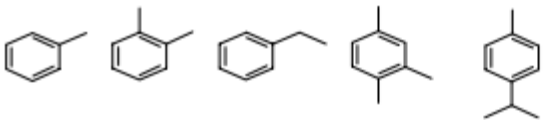
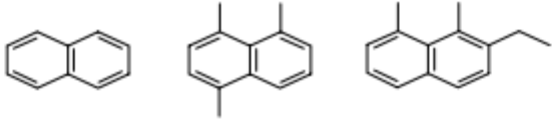
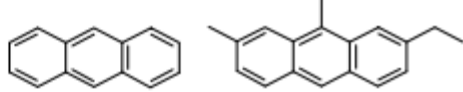
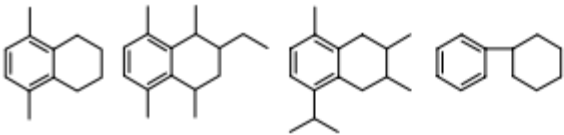
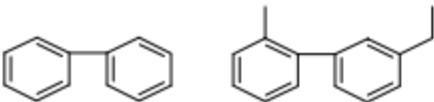
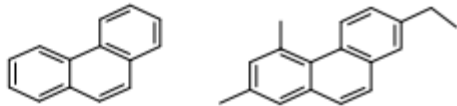
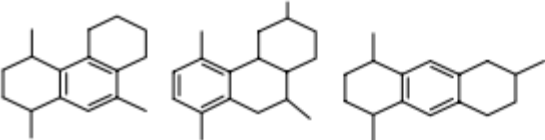
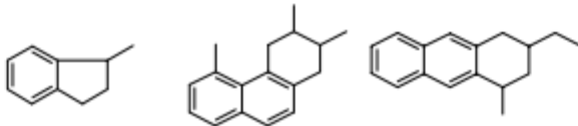
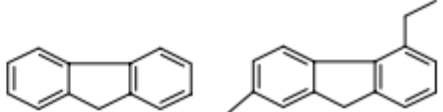
A. Gázolajok katalitikus aromástelítése

- Az aromástelítés **oka, célja**
 - Poliaromás molekulák **cetánszáma alacsony**:
 - telítéssel nő a gázolaj cetánszáma
 - Poliaromás molekulák **égése tökéletlen**
 - telítéssel csökkenthető a részecsk kibocsátás (régebbi dízel autók kormozó kipufogógáza)





Néhány **példa** poliaromás molekula

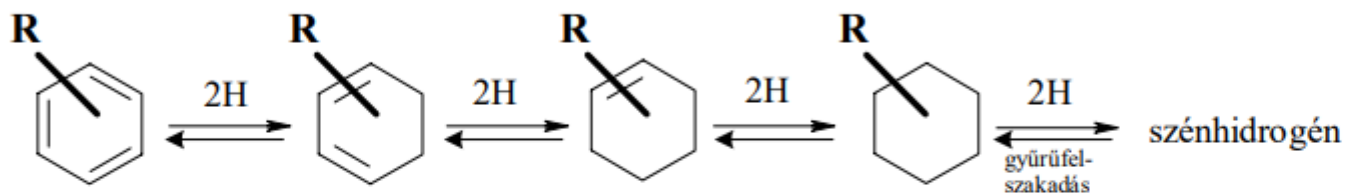
Egy-gyűrűs aromások	Kétgyűrűs aromások	Háromgyűrűs aromások
- alkil-benzolok 	- naftalinok és alkil-naftalinok 	- antracének 
- benzo-cikloparaffinok 	- bifenilek 	- fenantrének 
-benzo-dicikloparaffinok 	- nafténaromások (indének) 	- fluorének 

Aromás szénhidrogének **telítése**

Erősen exoterm reakció

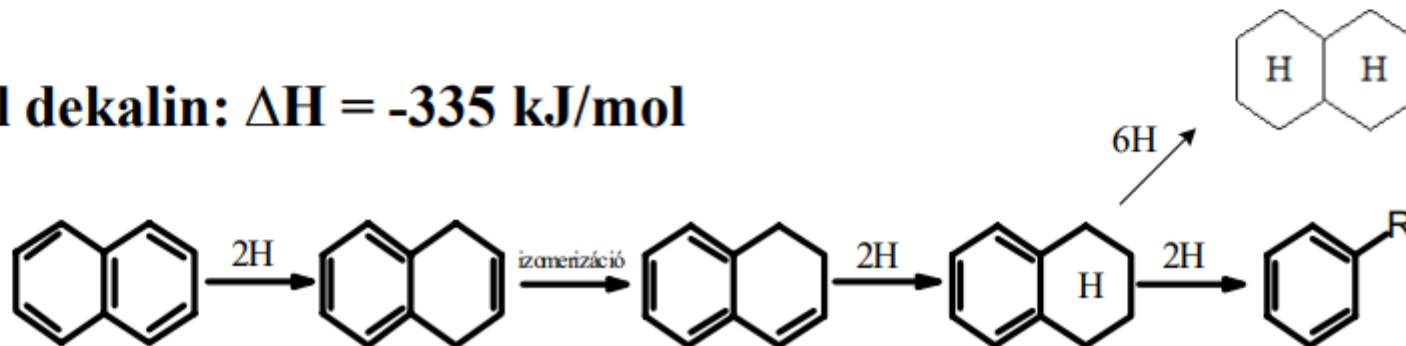
□ alkil-benzolból alkil-ciklohexán:

toluol \rightarrow metil-ciklohexán: $\Delta H = -205$ kJ/mol
etil-benzol \rightarrow etil-ciklohexán : $\Delta H = -202$ kJ/mol
kumol \rightarrow 2-ciklohexil-propán: : $\Delta H = -184$ kJ/mol

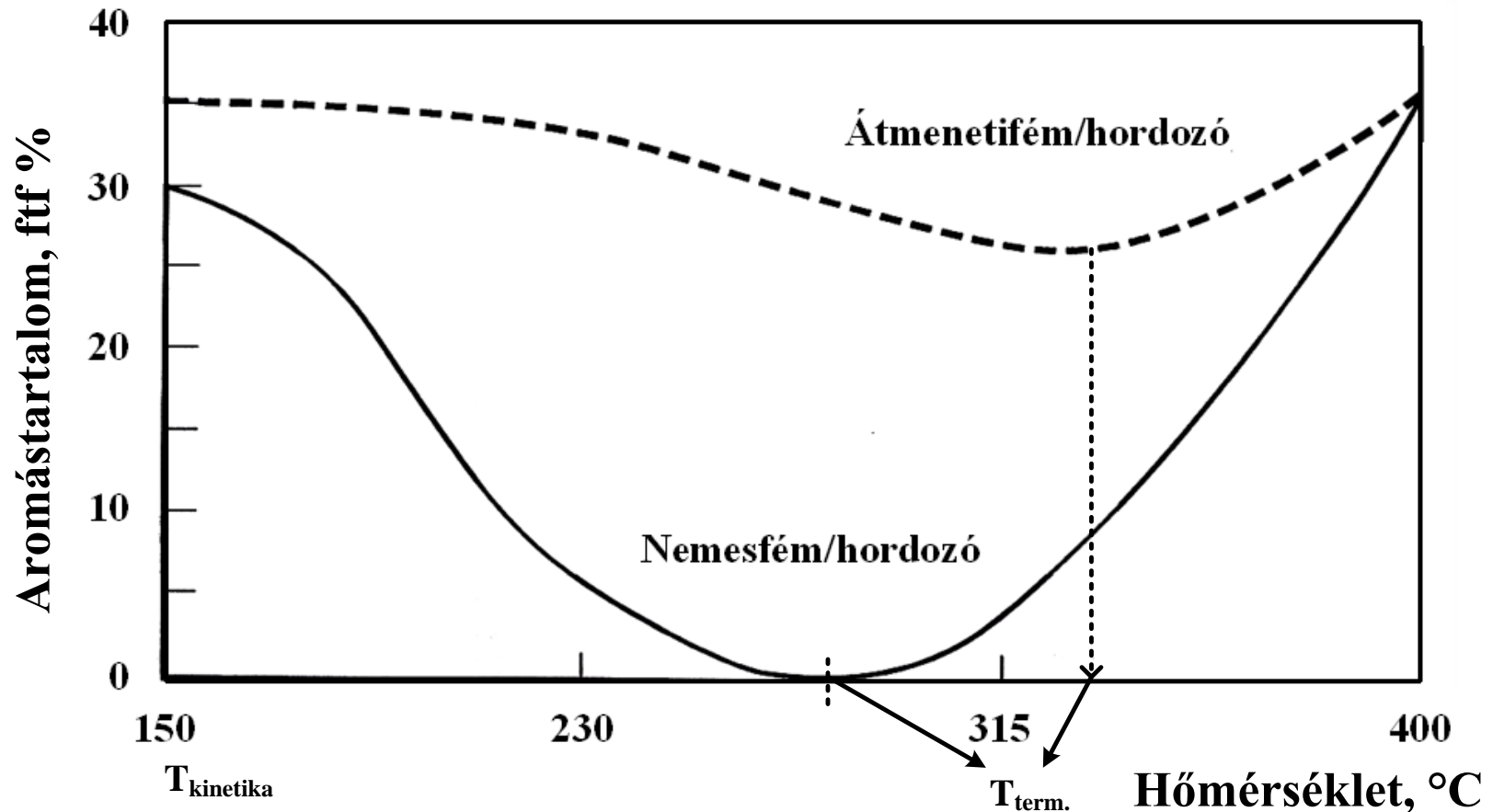


(a reakcióhő az alkilánc méretének növekedésével csökken; egyre kevésbé exoterm a reakció)

□ naftalinból dekalin: $\Delta H = -335$ kJ/mol



A reakcióhőmérséklet hatása az aromástelítésre



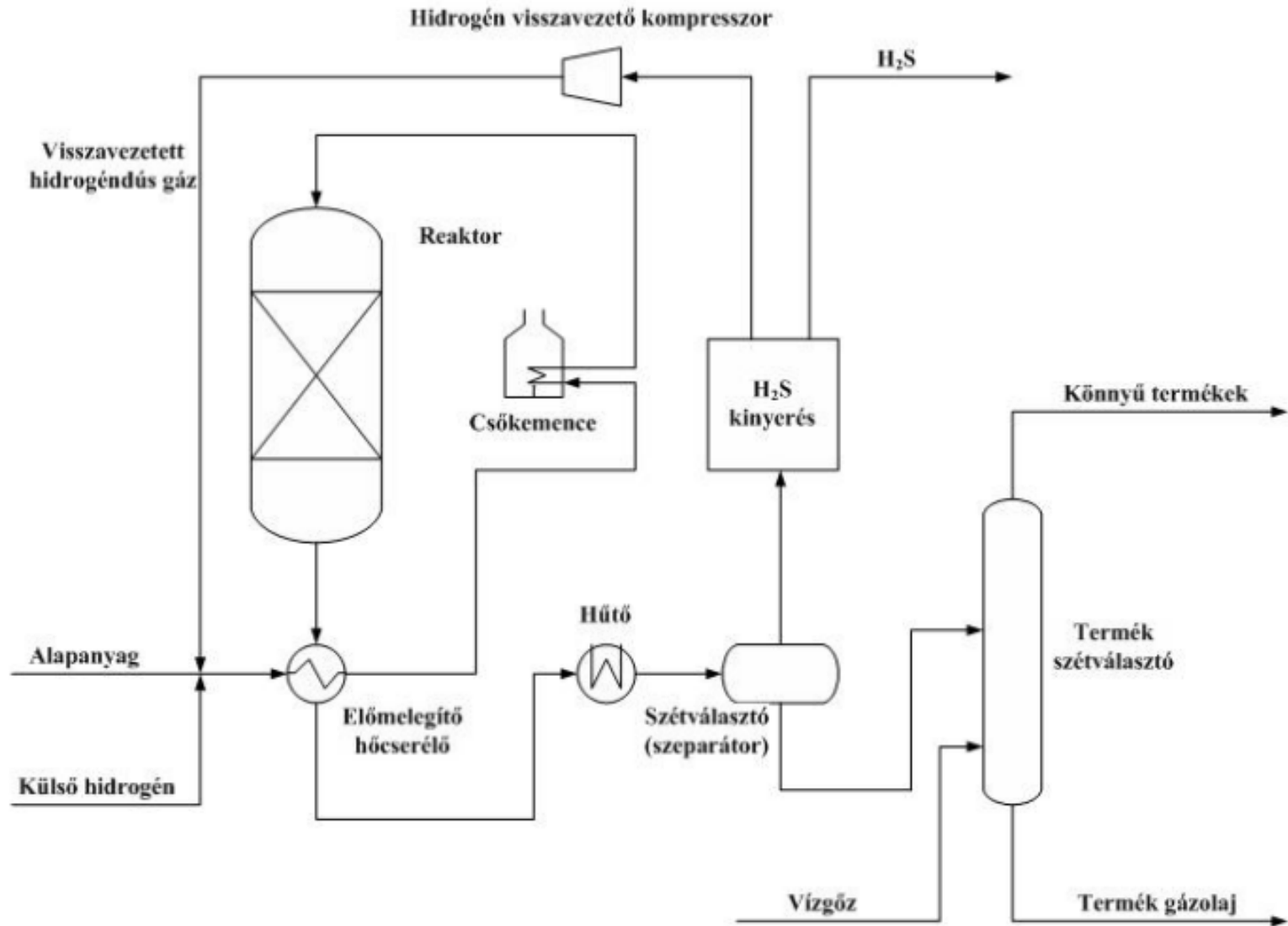
Az aromáshidrogénezés **katalizátorai**

- **Nagy kéntűrésű** katalizátorok (alapanyag kéntartalom $250 <$ mg/kg)
 - Mo, W (VI. csoport) és Co, Ni (VIII. csoport), szulfidált állapotban, γ - Al_2O_3 hordozón.
Aktivitási sorrend: $\text{Mo} > \text{W} \gg \text{Ni} > \text{Co}$
 - NiMo/ Al_2O_3 , CoMo/ Al_2O_3 , NiW/ Al_2O_3 szulfidált állapotban.
Aktivitási sorrend: $\text{NiW} > \text{NiMo} > \text{CoMo} > \text{CoW}$
 - Csak részleges aromástelítés (max. 50-80 %-ig; legalább 60 bar H_2 parciális nyomás)
- **Kis kéntűrésű** katalizátorok (kéntartalom < 250 mg/kg, de inkább < 10 - 20 mg/kg)
 - Pt vagy Pt, Pd amorf Al_2O_3 - SiO_2 , vagy savas (USY) hordozón
 - Nagymértékű aromástelítés (kb. 95 %-ig; T_{max} : 300-310 °C, p_{H_2} : 25-40 bar)

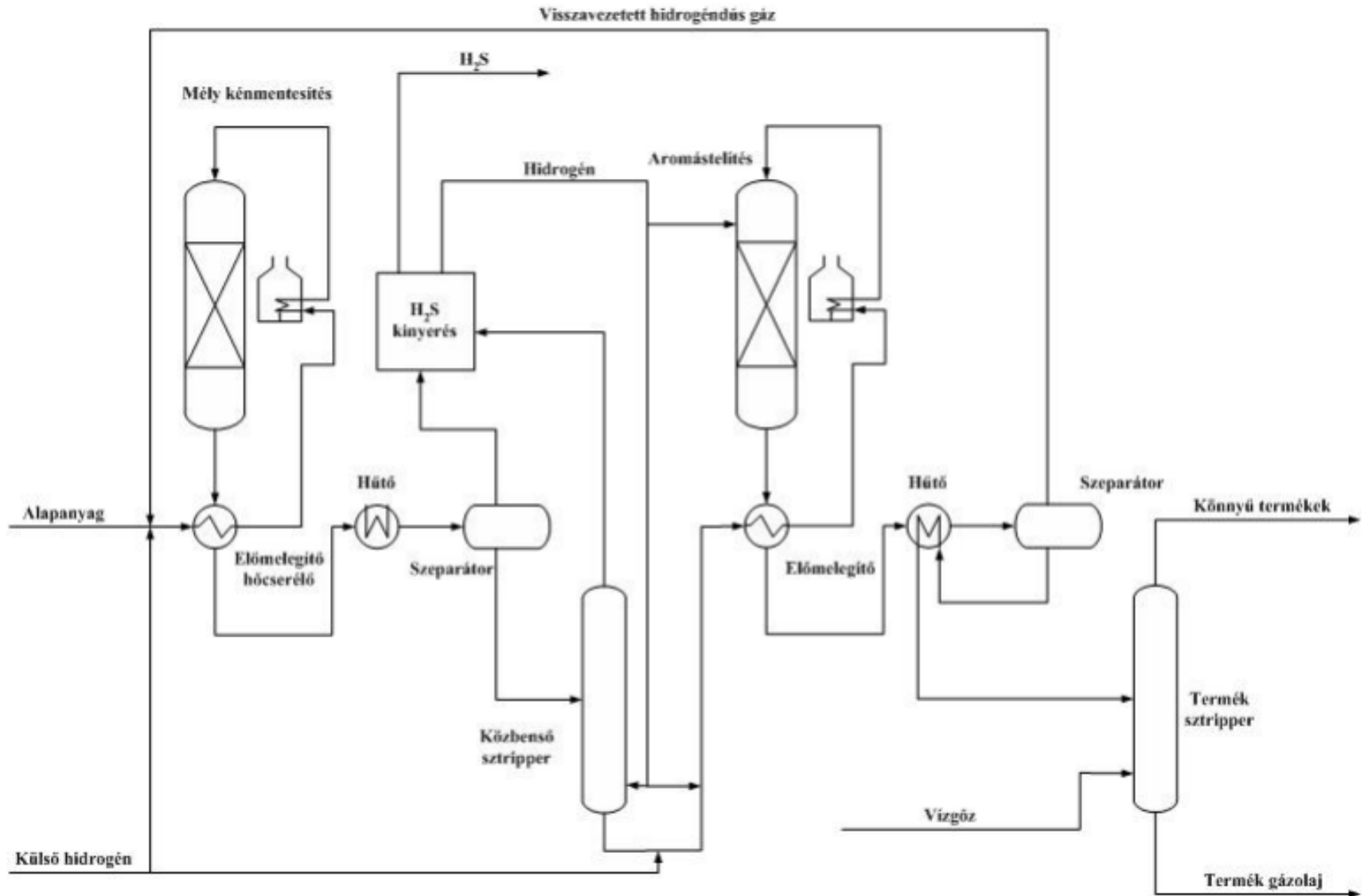
Ipari megvalósítás

- **Különbségek** az egyes ipari megvalósítások között
 - A heteroatom eltávolítás és az aromástelítés **sorrendjében** (egyidőben vagy egymást követően)
 - az alkalmazott **reaktorok számában**
 - az alkalmazott **katalizátor(ok)**ban
 - a katalizátorok **elhelyezési módjában** (pl. osztott ágy)
 - az anyagáramoknak katalizátortöltetre való **bevezetési módjában**
 - a köztes **hűtés** módjában
 - az alkalmazott műveleti **paraméterkombinációkban**, stb.
- Az iparban alkalmazott aromástelítő eljárásokat két fő csoportba sorolhatjuk
 - Egylépéses és
 - kétlépéses eljárások.

Egylépéses technológia

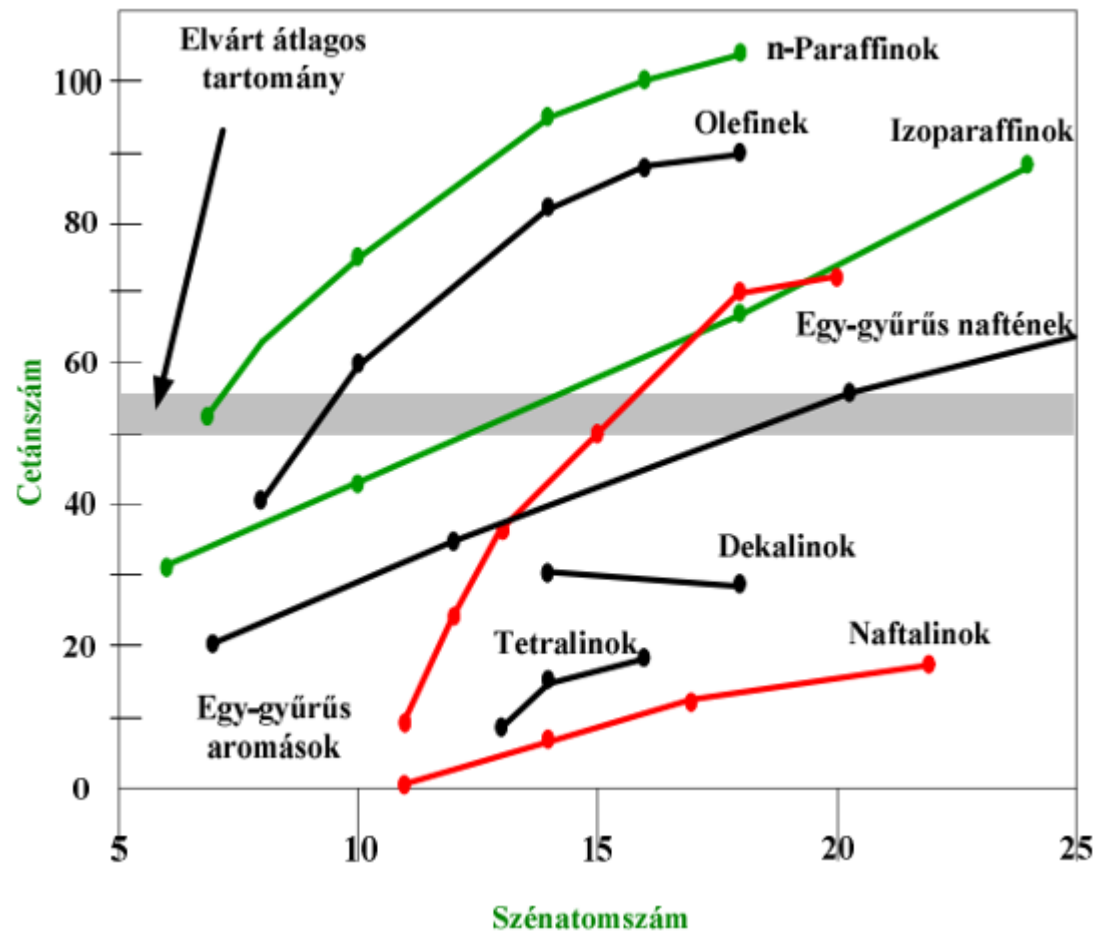


Kétlépéses technológia

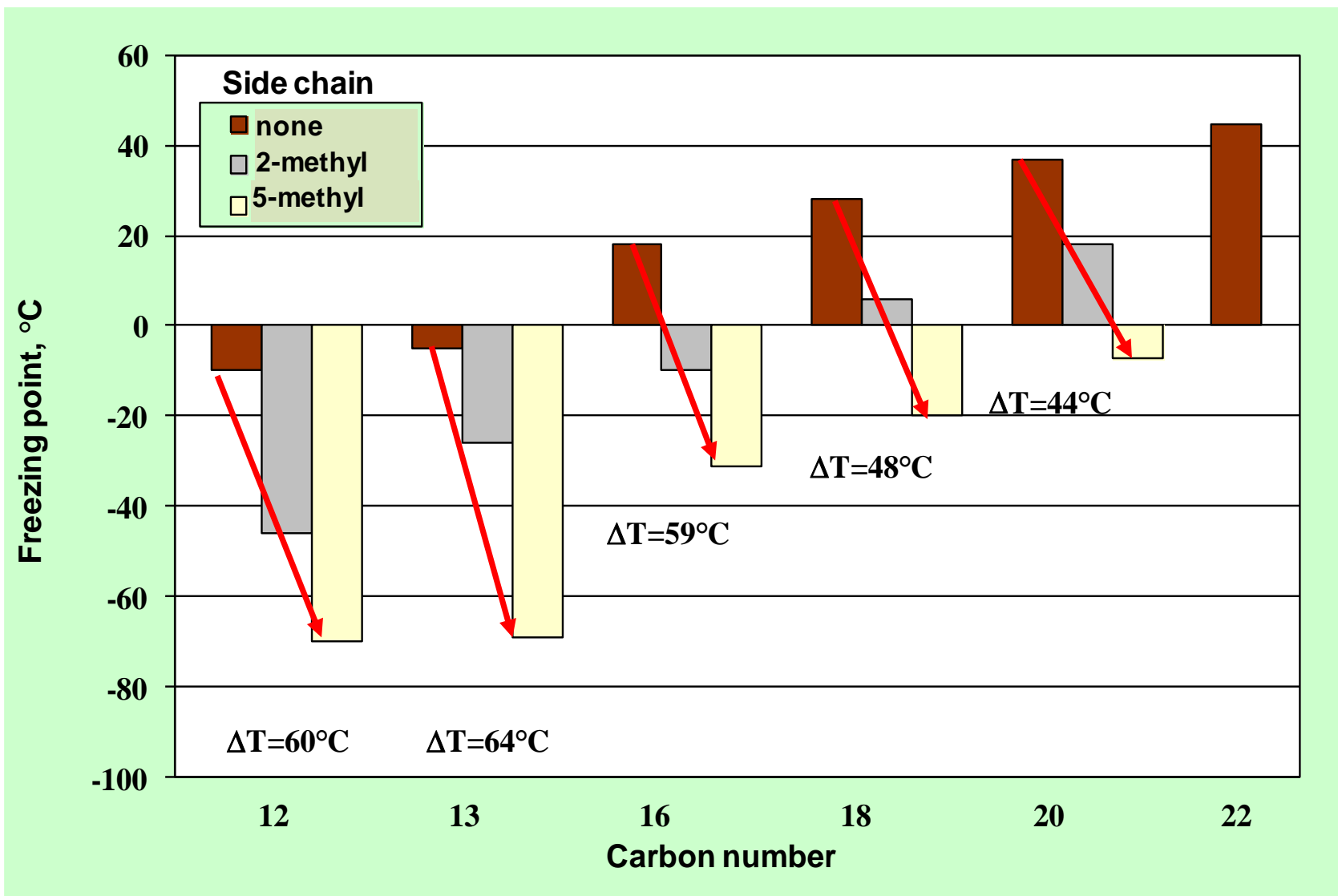


B. Gázolajok **paraffintartalmának** konverziója

- A paraffinmentesítés **oka, célja**
 - A n-paraffinok **dermedéspontja** magas – alacsony hőmérsékleten kicsapódnak, eltömítik az üzemanyagvezetékét
- Fagyáspontcsökkentés **lehetőségei:**
 - Szelektív hidokrakkolás
 - Szelektív izomerizáció
 - A kettő kombinációja
- Jellemzése:
 - Hidegszűrhetőségi határhőmérséklet (CFPP)



Az izomerizálás hatása a fagyáspontra







The End

